

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年9月12日 (12.09.2003)

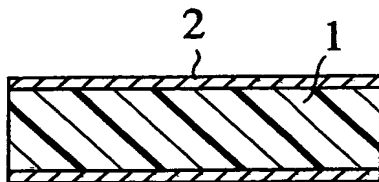
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074268 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 15/08, H05K 3/00, 3/38 (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02572
- (22) 国際出願日: 2003年3月5日 (05.03.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-058162 2002年3月5日 (05.03.2002) JP  
特願2002-091885 2002年3月28日 (28.03.2002) JP  
特願2002-136052 2002年5月10日 (10.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高井 健次 (TAKAI, Kenji) [JP/JP]; 〒308-8521 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 末吉 隆之 (SUEYOSHI, Takayuki) [JP/JP]; 〒308-8521 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL FOIL WITH RESIN AND METAL-CLAD LAMINATE, AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂付き金属箔、金属張積層板、これを用いたプリント配線板およびその製造方法



(57) Abstract: A metal-clad laminate or a metal foil with a resin which comprises a metal foil having both surfaces having been subjected to substantially no roughening treatment and an insulating resin composition layer using an insulating resin being generally employed; a printed wiring board using the metal-clad laminate or a metal foil with a resin; and a method for producing the printed wiring board. The printed wiring board is excellent in reliability and circuit formability and is significantly reduced in conductor loss.

(57) 要約: 本発明は、その両面が実質的に粗し処理されていない金属箔と、一般的に用いられている絶縁樹脂を用いた絶縁樹脂組成物層とを有する金属張積層板、または樹脂付き金属箔、ならびに当該金属張積層板または樹脂付き金属箔を用いた、信頼性および回路形成性に優れ、導体損失の非常に少ないプリント配線板およびその製造方法を提供する。

## 明 細 書

樹脂付き金属箔、金属張積層板、これを用いたプリント配線板およびその製造方法

5

## 技術分野

本発明は、樹脂付き金属箔、金属張積層板、これを用いたプリント配線板、およびその製造方法に関し、特に、絶縁樹脂組成物上に金属箔が固着してなる金属張積層板の当該金属箔を給電層としてパターン電気めっきを行うことで導体回路が形成されるプリント配線板に好適な技術に関する。

10

## 背景技術

近年、電子機器の小型化・軽量化・高速化の要求が高まり、プリント配線板の高密度化が進んでおり、電気めっきを用いたセミアディティブ法によるプリント配線板の製造方法が注目されている。このセミアディティブ法は、日本国特許公開第11-186716号にあるように、回路を形成したい樹脂表面にレーザー等でインターステイシャルバイアホール（以下、I V Hと表す）となる穴を形成した後に、化学粗化やプラズマ処理等により数 $\mu\text{m}$ の凹凸を樹脂上に形成し、Pd触媒を付与し、1 $\mu\text{m}$ 程度の無電解めっきを行い、パターン電気めっきレジストを形成し、パターン電気めっきにより回路形成を行った後にレジスト及び回路以外の部分に存在する給電層を除去する手法であり、サイドエッチングの大きいサブトラクティブ法に

20

25

比べ、より微細な配線形成を可能とするものである。

さらに、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う方法もある。近年は金属箔の厚みを薄くするために、日本国特許公開第13-1400  
5 90号や日本国特許公開第13-89892号にあるように支持金属箔上に5  $\mu$ m以下の厚みの金属箔が形成されている引き剥がし可能なタイプの金属箔が用いられる。この手法では、絶縁樹脂組成物層の表面に無電解めっきを施す必要がなく、より信頼性の高  
10 いプリント配線板を作製できる。

このように、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う場合は、金属箔が薄いほど微細配線形成に有利だが、実際には日本国特許第292  
7968号にあるように金属箔と樹脂硬化物の引き  
15 剥がし強さを得るための数 $\mu$ mの粗化層が金属箔に設けられ、これは金属箔の薄箔化を妨げている。また、セミアディティブ法においては回路以外の部分に存在する給電層を電気めっき後にエッチング除去する必要があるが、粗化層に存在する凹凸のため、ショー  
20 ト不良の原因となるエッチング残りが起き易い。さらに、粗化層の凹凸は導体回路の電気抵抗を増大させるため、伝送損失を大きくしてしまう。この電気抵抗の増大は信号が高周波になるほど顕著となることが知られている。また、金属箔に粗化層があると導体回路  
25 形成時に過剰なエッチングが必要となり導体トップ幅がボトム幅と比較して細くなってしまうため、良好で微細な回路形成を得ることができない。

上記のような課題を解決すべく、日本国特許公開第

8-309918号には、粗化处理を施していない銅箔と、絶縁層となる過酸化物硬化性樹脂組成物とがシランカップリング剤またはチオール系カップリング剤よりなる接着下地を介して積層された銅張積層板  
5 が開示されている。これによれば銅箔と絶縁層とのピール強度を低下させることなく、前述の、金属箔を粗化处理することによって生じる種々の問題を解決することができる。

しかしながら、上記の方法では、絶縁層として過酸化物硬化性樹脂を用いることを必須としており、その  
10 場合、これを構成に含む銅張積層板を用いて製造されたプリント配線板の信頼性が低下する恐れがある。また、過酸化物硬化性樹脂自体が危険性の高い物質であるため、その取り扱いおよび保存が非常に困難であり、  
15 さらに一般的に使用されている絶縁樹脂と比較すると高価であるため、実用的であるとはいえない。

#### 発明の開示

本発明は、絶縁樹脂組成物層と金属箔との界面の密着性と平坦性を両立し、かつ、経済性や取扱い性等の  
20 プリント配線板製造時に係る実用的な要素をも満たす金属張積層板または樹脂付き金属箔を提供することを目的とし、さらに、該金属張積層板または樹脂付き金属箔を用い、信頼性および回路形成性に優れ、導  
25 体損失の非常に少ないプリント配線板およびその製造方法を提供することを目的とする。

すなわち、本発明は以下の(1)～(40)の記載に関する。

(1) 絶縁樹脂組成物層と、絶縁樹脂組成物層の片面もしくは両面に固着してなる金属箔とを有する樹脂付き金属箔において、金属箔の少なくとも絶縁樹脂組成物層側が表面処理されており、かつ金属箔の両面が実質的に粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き金属箔。

(2) 金属箔の表面粗さ ( $R_z$ ) が両面とも  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする上記 (1) に記載の樹脂付き金属箔。

10 (3) 金属箔の厚みが  $3 \mu m$  以下であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の樹脂付き金属箔。

(4) 絶縁樹脂組成物層と金属箔の界面粗さ ( $R_z$ ) が  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

(5) 表面処理が防錆処理、クロメート処理、シランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

20 (6) 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする (5) に記載の樹脂付き金属箔。

25 (7) 絶縁樹脂組成物がシアネート樹脂を含み、かつ防錆処理がニッケルを主成分とする金属により行われていることを特徴とする上記 (5) または (6) に記載の樹脂付き金属箔。

(8) 防錆処理上にクロメート処理が施されている

ことを特徴とする請求項（５）～（７）のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

- （９）シランカップリング処理が金属箔の最外層に施されていることを特徴とする上記（５）～（８）の  
5 いずれかに記載の樹脂付き金属箔。

（１０）シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤が加熱により絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることを特徴とする上記（５）～（９）のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

- 10 （１１）絶縁樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、かつシランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がアミノ官能性シランを含むものであることを特徴とする（５）～（１０）のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

- 15 （１２）絶縁樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする（１）～（１１）のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

- （１３）絶縁樹脂組成物が常温で液状のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする上記（１）～（１２）のい  
20 ずれかに記載の樹脂付き金属箔。

（１４）絶縁樹脂組成物が潜在性硬化剤を含むことを特徴とする（１）～（１３）のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

- （１５）硬化後の絶縁樹脂組成物の１ＧＨｚにおける比誘電率が３．０以下または誘電正接が０．０１以下であることを特徴とする上記（１）～（１４）のい  
25 ずれかに記載の樹脂付き金属箔。

（１６）．絶縁樹脂組成物層と、絶縁樹脂組成物層

の片面もしくは両面に固着してなる金属箔とを有する金属張積層板において、金属箔の少なくとも絶縁樹脂組成物層側が表面処理されており、かつ金属箔の両面が実質的に粗し処理されていないことを特徴とする金属張積層板。

(17) 金属箔の表面粗さ ( $R_z$ ) が両面とも  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする上記(16)に記載の金属張積層板。

(18) 金属箔の厚みが  $3 \mu m$  以下であることを特徴とする上記(16)または(17)に記載の金属張積層板。

(19) 絶縁樹脂組成物層と金属箔の界面粗さ ( $R_z$ ) が  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする上記(16)～(18)のいずれかに記載の金属張積層板。

(20) 表面処理が防錆処理、クロメート処理、シランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする上記(16)～(19)のいずれかに記載の金属張積層板。

(21) 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする上記(20)に記載の金属張積層板。

(22) 絶縁樹脂組成物がシアネート樹脂を含み、かつ防錆処理がニッケルを主成分とする金属により行われていることを特徴とする上記(20)または(21)に記載の金属張積層板。

(23) 防錆処理上にクロメート処理が施されていることを特徴とする上記(20)～(22)のいずれ

かに記載の金属張積層板。

(24) シランカップリング処理が金属箔の最外層に施されていることを特徴とする上記(20)～(23)のいずれかに記載の金属張積層板。

- 5 (25) シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤が加熱により絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることを特徴とする(20)～(24)のいずれかに記載の金属張積層板。

- 10 (26) 絶縁樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、かつシランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がアミノ官能性シランを含むものであることを特徴とする上記(20)～(25)のいずれかに記載の金属張積層板。

- 15 (27) 絶縁樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする上記(16)～(26)のいずれかに記載の金属張積層板。

(28) 絶縁樹脂組成物が常温で液状のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする上記(16)～(27)のいずれかに記載の金属張積層板。

- 20 (29) 絶縁樹脂組成物が潜在性硬化剤を含むことを特徴とする(16)～(28)のいずれかに記載の金属張積層板。

- 25 (30) 硬化後の絶縁樹脂組成物の1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下であることを特徴とする(16)～(29)のいずれかに記載の金属張積層板。

(31) 上記(1)～(15)のいずれかに記載の樹脂付き金属箔および/または上記(16)～(30)



のいずれかに記載の金属張積層板を用いて製造されることを特徴とするプリント配線板。

- 5 (32) 導体回路の表面粗さ ( $R_z$ ) が  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする上記 (31) に記載のプリント配線板。

(33) 絶縁樹脂組成物層と  $1 mm$  幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.6 kN/m$  以上であることを特徴とする上記 (31) または (32) に記載のプリント配線板。

- 10 (34)  $150^\circ C$  で  $240$  時間加熱した後の絶縁樹脂組成物層と  $1 mm$  幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.4 kN/m$  以上であることを特徴とする (31) ~ (33) のいずれかに記載のプリント配線板。

- 15 (35) 上記 (1) ~ (15) のいずれかに記載の樹脂付き金属箔および / または上記 (16) ~ (30) のいずれかに記載の金属張積層板の金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法。

- 20 (36) 金属箔上に無電解めっき層を形成することを特徴とする (35) に記載のプリント配線板の製造方法。

- 25 (37) 導体回路形成後、給電層である金属箔をエッチング除去する際、化学反応律速となるエッチング液を用いることを特徴とする上記 (35) または (36) に記載のプリント配線板の製造方法。

(38) エッチング液がハロゲン元素を含まない酸と過酸化水素とを主成分として含むことを特徴とする上記 (37) に記載のプリント配線板の製造方法。

(39) ハロゲン元素を含まない酸が硫酸であることを特徴とする上記(38)に記載のプリント配線板の製造方法。

5 (40) 硫酸の濃度が5～300 g/L、過酸化水素の濃度が5～200 g/Lであることを特徴とする上記(39)に記載のプリント配線板の製造方法。

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願2002-58162号(出願日2002年3月5日)、特願2002-91885号  
10 (出願日2002年3月28日)、および特願2002-136052号(出願日2002年5月10日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

#### 15 図面の簡単な説明

F i g . 1 本発明の金属張積層板を用いてプリント配線板を製造する方法の一例を示す断面図である。

F i g . 2 実施例1～15、および比較例1の評価に用いる基板の製造方法を示す断面図である。

20 F i g . 3 実施例16～30の評価に用いる基板の製造方法を示す断面図である。

F i g . 4 実施例の樹脂組成物1を用いて作製された基板回路の写真。

25 F i g . 5 実施例の樹脂組成物2を用いて作製された基板回路の写真。

F i g . 6 実施例の樹脂組成物3を用いて作製された基板回路の写真。

発明を実施するための好ましい形態

以下、本発明の金属張積層板および樹脂付き金属箔について詳細に説明する。

本発明の金属張積層板は、例えば、F i g . 1 ( a )  
5 に示すように、プリプレグ 1 の両側に、その両面が実質的に粗し処理されていない金属箔 2 が積層一体化してなる金属張積層板である。

プリプレグは基材に絶縁樹脂組成物のワニスを含浸又は塗工してなるものであり、基材としては各種の  
10 電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。基材の材質の例としては、E ガラス、D ガラス、S ガラス又はQ ガラス等の無機物繊維、ポリイミド、ポリエステル又はテトラフルオロエチレン等の有機繊維、及びそれらの混合物等が挙げられる。  
15 これらの基材は、例えば織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され必要により単独もしくは2種類以上の材質及び形状からの使用が可能  
20 である。基材の厚みには特に制限はないが、通常0.03～0.5mm程度のものを使用し、シランカップリング剤等で表面処理したものや機械的に開繊処理を施したものは耐熱性や耐湿性、加工性の面から好適である。また、プリプレグは、通常、その樹脂含有率  
25 が乾燥後で20～90重量%となるように基材に樹脂を含浸又は塗工し、100～200℃の温度で1～30分加熱乾燥し、半硬化状態（Bステージ状態）とすることで得ることができる。さらに、このプリプレ

グを通常 1 ~ 20 枚重ね、さらにその両面に金属箔を配置した構成で加熱加圧して積層することで、本願のような金属張積層板を得ることができる。複数枚のプリプレグ層の厚みは用途によって異なるが、通常 0.1 ~ 5 mm の厚みのものが良い。積層方法としては通常の積層板の手法が適用でき、例えば多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、通常、温度 100 ~ 250℃、圧力 0.2 ~ 10 MPa、加熱時間 0.1 ~ 5 時間の条件で積層したり、真空ラミネート装置などを用いてラミネート条件 50 ~ 150℃、0.1 ~ 5 MPa、真空圧 1.0 ~ 760 mmHg の条件でラミネートすることができる。

本発明の絶縁樹脂組成物に用いる絶縁樹脂は、プリント配線板の絶縁材料として用いられる公知慣例の一般的な絶縁樹脂を用いることができ、通常、耐熱性、耐薬品性の良好な熱硬化性樹脂がベースとして用いられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ビニル樹脂などが例示されるが、これらに限定されるわけではない。熱硬化性樹脂は、1 種類のもを単独で用いても良いし、2 種類以上を混合して用いても良い。

上記熱硬化性樹脂の中でも、エポキシ樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れ、比較的安価であることから、絶縁樹脂として広く用いられており特に重要である。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポ

- キシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のジグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などが例示される。エポキシ樹脂は、1種類のもので単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また、このエポキシ樹脂とともに用いる硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、多官能アルコール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物及びこれらのハロゲン化物などがある。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、1種類のもので単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

- 上記シアネート樹脂は、加熱によりトリアジン環を繰り返し単位とする硬化物を生成する樹脂であり、硬化物は誘電特性に優れるため、特に高周波特性が要求される場合などに用いられることが多い。シアネート樹脂としては、例えば、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-シア

ナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、フェノールノボラック及びアルキルフェノールノボラックのシアネートエステル化物等が挙げられる。中でも、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンは硬化物の誘電特性と硬化性のバランスが特に良好であり、コスト的にも安価であるため好ましい。ここで用いられるシアネート樹脂は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよく、また、予め一部が三量体や五量体にオリゴマー化されていても構わない。

さらに、上記シアネート樹脂に対して硬化触媒や硬化促進剤を入れても良い。硬化触媒としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属類が用いられ、具体的には、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩等の有機金属塩及びアセチルアセトン錯体などの有機金属錯体として用いられる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。硬化促進剤としてはフェノール類を使用することが好ましく、ノニルフェノール、パラクミルフェノールなどの単官能フェノールや、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどの二官能フェノールあるいはフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの多官能フェノールなどを用いることができる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

本発明に用いる絶縁樹脂組成物には、誘電特性、耐衝撃性、フィルム加工性などを考慮して、熱可塑性樹脂がブレンドされてあっても良い。熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブタジエンなどが例示されるが、これらに限定されるわけではない。熱可塑性樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

上記熱可塑性樹脂の中で、ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエーテルを配合すると、硬化物の誘電特性が向上するので有用である。ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-無水マレイン酸コポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリアミドのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマのアロイ化ポリマなどが挙げられる。また、ポリフェニレンエーテルに反応性、重合性を付

与するために、ポリマー鎖末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したり、ポリマー鎖側鎖にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したりしてもよい。

また、上記熱可塑性樹脂の中で、ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、耐湿性に優れることに加え、金属に対する接着性が良好であるので有用である。ポリアミドイミドの原料のうち、酸成分としては、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸モノクロライド、アミン成分としては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどが例示されるが、これに限定されるわけではない。乾燥性を向上させるためにシロキサン変性としても良く、この場合、アミノ成分にシロキサンジアミンが用いられる。フィルム加工性を考慮すると、分子量は5万以上のものをを用いるのが好ましい。

本発明に用いる絶縁樹脂組成物には、無機フィラーが混合されてあっても良い。無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化亜鉛、熔融シリカ、ガラス粉、石英粉、シラスパルーンなどが挙げられる。これら無機フィラーは単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。



本発明に用いる絶縁樹脂組成物は、有機溶媒を含有しても良い。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、  
5   メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒；テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系溶媒；2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノールのようなエーテルアルコール系溶媒；N-メチルピロリドン、  
10   N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドのようなアミド系溶媒などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上を併用して用いても良い。プリプレグを作製する場合等に用いる絶縁樹脂組成物のワニス中の溶媒量は40～80重量%の範囲とするのが好ましい。また、絶縁樹脂組成物ワニスの、25℃における粘度は20～100cPの範囲とするのが好ましい。

本発明に用いる絶縁樹脂組成物には、難燃剤が混合されてあっても良い。難燃剤としては、例えば、デカ  
20   ブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、トリブロモフェノールなどの臭素化合物、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートなどのリン化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、赤リン及びその変性物、三  
25   酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、メラミン、シアヌール酸、シアヌール酸メラ

ミンなどのトリアジン化合物など公知慣例の難燃剤を用いることができる。

本発明に用いる絶縁樹脂組成物には、さらに必要に応じて硬化剤、硬化促進剤、熱可塑性粒子、着色剤、  
5 紫外線不透過剤、酸化防止剤、還元剤などの各種添加剤や充填剤を加えることができる。

また、本発明の絶縁樹脂組成物として、硬化後の 1 GHz における比誘電率が 3.0 以下または誘電正接が 0.01 以下であるものを用いると、配線における  
10 誘電体損失の低減が可能となり、より一層伝送損失の小さい回路形成が可能となる。このような誘電特性に優れる樹脂としてはポリフェニレンエーテル樹脂やシアネート樹脂が例示される。ポリフェニレンエーテルを配線板材料に用いる場合は、耐熱性や耐薬品性を  
15 向上させるために熱硬化性を付与する必要があるが、この一例として、ポリフェニレンエーテルにエポキシ樹脂、シアネート樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂をブレンドする方法、ポリフェニレンエーテルの分子鎖中に二重結合やエポキシ  
20 基などの重合性官能基を導入する方法がある。

本発明に用いる金属箔は、その表面にこぶ状の電着物層（俗にやけめっきといわれる：日本国特許公開第 8-21618 号参照）の形成や酸化処理、還元処理、エッチングなどによる粗し処理が実質的に施されな  
25 い。ここで「実質的に」という用語は、従来の、十分なピール強度が得られない程度に粗化処理された金属箔をも用いることができるという意味であり、好ましくは、粗し処理が全く施されていない金属箔を用い

る。したがって、本発明に用いる金属箔の表面粗さは J I S B 0 6 0 1 に示す 1 0 点平均粗さ ( R z ) が両面とも 2 . 0  $\mu$  m 以下であることが好ましく、 1 . 5  $\mu$  m 以下であることがより好ましく、 1 . 0  $\mu$  m 以下であることが特に好ましい。

また、本発明に用いる金属箔としては、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミ箔などを用いることができるが、通常は銅箔を使用する。本発明に用いる銅箔の製造方法としては、特に限定されず、例えば、キャリアを有するピーラブルタイプの銅箔を製造する場合、厚み 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m のキャリア箔上に剥離層となる金属酸化物或いは有機物層を形成し、その上に硫酸銅浴であれば、硫酸 5 0 ~ 1 0 0 g / L、銅 3 0 ~ 1 0 0 g / L、液温 2 0  $^{\circ}$  C ~ 8 0  $^{\circ}$  C、電流密度 0 . 5 ~ 1 0 0 A / d m <sup>2</sup> の条件で、ピロリン酸銅浴であれば、ピロリン酸カリウム 1 0 0 ~ 7 0 0 g / L、銅 1 0 ~ 5 0 g / L、液温 3 0  $^{\circ}$  C ~ 6 0  $^{\circ}$  C、p H 8 ~ 1 2、電流密度 1 ~ 1 0 A / d m <sup>2</sup> の条件で製造することができ、銅箔の物性や平滑性を考慮して各種添加剤をいれる場合もある。なお、ピーラブルタイプの金属箔とは、キャリアを有する金属箔であり、キャリアが引き剥がし可能な金属箔である。

また、本発明に用いる金属箔の厚みとしては、特に限定されないが、 3  $\mu$  m 以下であることが好ましい。キャリアを有するピーラブルタイプの金属箔を用いる場合、キャリア引き剥がし後に金属箔が 3  $\mu$  m 以下になるものであることが好ましい。このような金属箔を給電層に用いた場合、後述するように配線形成性が

良好なものを得ることができる。

また、本発明に用いる金属箔の少なくとも絶縁樹脂組成物層側には、金属箔と絶縁樹脂組成物層との密着性を実用レベルもしくはそれ以上とするために表面処理が施される。金属箔上への表面処理としては、例えば、防錆処理、クロメート処理、シランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの組み合わせなどが挙げられ、どのような表面処理を施すかは絶縁樹脂組成物層に用いる樹脂系に合わせて適宜検討することが好ましい。

上記防錆処理は、例えば、ニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトなどの金属のいずれか、若しくはそれらの合金を、スパッタや電気めっき、無電解めっきにより金属箔上に薄膜形成することで施すことができる。コストの面からは電気めっきが好ましい。金属イオンの析出を容易にするためにクエン酸塩、酒石酸塩、スルファミン酸等の錯化剤を必要量添加することも出来る。めっき液は通常酸性領域で用い、室温～80℃の温度で行う。めっきは通常電流密度0.1～10 A/dm<sup>2</sup>、通電時間1～60秒、好ましくは1～30秒の範囲から適宜選択する。防錆処理金属の量は、金属の種類によって異なるが、合計で10～2000 μg/dm<sup>2</sup>が好適である。防錆処理が厚すぎるとエッチング阻害と電気特性の低下を引き起こし、薄すぎると樹脂とのピール強度低下の要因となる。

また、絶縁樹脂組成物中にシアネート樹脂を含む場合には、防錆処理がニッケルを含む金属により行われ

ていることが好ましい。この組み合わせにおいては、耐熱劣化試験や耐湿劣化試験におけるピール強度の低下が少なく有用である。

- 上記クロメート処理として、好ましくは六価クロムイオンを含む水溶液を用いる。クロメート処理は単純な浸漬処理でも可能であるが、好ましくは陰極処理で行う。重クロム酸ナトリウム 0.1 ~ 50 g / L、pH 1 ~ 13、浴温 0 ~ 60 °C、電流密度 0.1 ~ 5 A / dm<sup>2</sup>、電解時間 0.1 ~ 100 秒の条件で行うのが好ましい。重クロム酸ナトリウムの代わりにクロム酸或いは重クロム酸カリウムを用いて行うことも出来る。また、上記クロメート処理は上記防錆処理上に施すことが好ましく、これにより絶縁樹脂組成物層と金属箔との密着性をより向上させることができる。

- 上記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが用いられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。これらのカップリング剤は、水などの溶媒に0.1～15 g/Lの濃度で溶解させて室温～50℃の温度で金属箔に塗布したり、電着させたりして吸着させる。これらのシランカップリング剤は金属箔表面の防錆処理金属の水酸基と縮合結合することで皮膜を形成する。シランカップリング処理後は加熱、紫外線照射等によって安定的結合を形成する。加熱であれば100～200℃の温度で2～60秒乾燥させる。紫外線照射であれば200～400 nm、200～2500 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で行う。また、シランカップリング処理は金属箔の最外層に行うことが好ましい。

また、シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤としては、好ましくは60～200℃、より好ましくは80～150℃の加熱により上記絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることが好ましい。これによれば、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応し、より優れた密着性を得ることが可能となる。例えば、エポキシ基が含まれる絶縁樹脂組成物に対しては、アミノ官能性シランを含むシランカップリング剤を用いることが好ましい。これは、熱によりエポキシ基とアミノ基が容易に強固な化学結合を形成し、この結合が熱や水分に対して極めて安定であることに起因する。このように化学結合を形成する組み合わせとして、エポキシ基

ーアミノ基、エポキシ基ーエポキシ基、エポキシ基ーメルカプト基、エポキシ基ー水酸基、エポキシ基ーカルボキシル基、エポキシ基ーシアナト基、アミノ基ー水酸基、アミノ基ーカルボキシル基、アミノ基ーシアナト基などが例示される。

また、本発明に用いる絶縁樹脂組成物の絶縁樹脂として、常温で液状のエポキシ樹脂を用いることが好ましく、この場合、熔融時の粘度が大幅に低下するため、接着界面における濡れ性が向上し、エポキシ樹脂とシランカップリング剤の化学反応が起こりやすくなり、その結果、強固なピール強度が得られる。具体的にはエポキシ当量200程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

また、絶縁樹脂組成物が硬化剤を含む場合、硬化剤としては、特に加熱硬化型潜在性硬化剤を用いることが好ましい。すなわち、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応する場合は、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応温度が絶縁樹脂組成物の硬化反応が開始される温度より低くなるように硬化剤を選択することが好ましい。これにより、絶縁樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応が優先的、選択的に行われ、金属箔と絶縁樹脂組成物の密着性がより高くなる。エポキシ樹脂を含む絶縁樹脂組成物に対する熱硬化型潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、アミンーエポキシアダクトなどの固体分散ー加

熱溶解型硬化剤や尿素化合物、オニウム塩類、ボロントリクロライド・アミン塩類、ブロックカルボン酸化合物などの反応性基ブロック型硬化剤が挙げられる。

5 以上のような絶縁樹脂組成物を含有するプリプレグと、その表面が実質的に粗し処理されておらず、なおかつ上記表面処理が施された金属箔とを前述の方法により積層一体化することで、F i g . 1 ( a ) に示すような本発明の金属張積層板を得ることができる。

10 また、本発明の樹脂付き金属箔は、上記のような絶縁樹脂組成物のワニスを上記のような金属箔上に塗布、加熱、乾燥して得ることができる。塗布方法としては、例えば、キスコーター、ロールコーター、コンマコーター等を用いて行うことができ、加熱、乾燥条件は、1 0 0 ~ 2 0 0 ℃の温度で1 ~ 3 0 分とすることが好ましく、加熱、乾燥後の絶縁樹脂組成物中における残留溶剤量は、0 . 2 ~ 1 0 % 程度であることが好ましい。また、樹脂付き金属箔を作成する場合の絶縁樹脂組成物ワニス中の溶媒量は3 0 ~ 7 0 重量%  
20 の範囲とするのが好ましく、2 5 ℃におけるワニスの粘度は1 0 0 ~ 5 0 0 c P の範囲とするのが好ましい。また、フィルム状の絶縁樹脂組成物を金属箔にラミネートして本発明の樹脂付き金属箔とすることもでき、その場合には、5 0 ~ 1 5 0 ℃、0 . 1 ~ 5 M  
25 P a の条件で樹脂フィルムを金属箔上にラミネートするのが適当である。

また、本発明の金属張積層板、または樹脂付き金属箔の絶縁樹脂組成物層と金属箔の界面粗さ ( R z ) は



2.0以下であることが好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、本発明において、絶縁樹脂組成物層と金属箔の界面粗さとは、金属張積層板、樹脂付き金属箔又はプリント配線板の導体金属をエッチングし、現れた樹脂面の粗さをJIS-B-0601に基づき測定した数値である。

次に、上記のようにして得た本発明の金属張積層板を用いてプリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

まず、Fig. 1 (a)の金属張積層板に層間接続用の貫通スルーホール3を形成し、金属箔2上及びスルーホール3内部に触媒核を付与する。(Fig. 1 (b))。スルーホール径が $100\mu\text{m}$ 以上であればドリルによる加工が適しており、スルーホール径が $100\mu\text{m}$ 以下であれば $\text{CO}_2$ やCO、エキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーが適している。また、触媒核の付与には、貴金属イオンやパラジウムコロイドを使用する。

次にFig. 1 (c)に示すように触媒核を付与した金属箔2上及びスルーホール3内部に薄付けの無電解めっき層4を形成する。この無電解めっきには、CUST2000(日立化成工業株式会社製、商品名)やCUST201(日立化成工業株式会社製、商品名)等の市販の無電解銅めっきが使用できる。これらの無電解銅めっきは硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウムを主成分とする。めっきの厚さは次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度で十分である。

次に F i g . 1 ( d ) に示すように無電解めっきを行なった上にめっきレジスト 5 を形成する。めっきレジストの厚さは、その後めっきする導体の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。めっきレジスト 5 に使用できる樹脂には、P M E R P - L A 9 0 0 P M (東京応化株式会社製、商品名) のような液状レジストや、H W - 4 2 5 (日立化成工業株式会社、商品名)、R Y - 3 0 2 5 (日立化成工業株式会社、商品名) 等のドライフィルムがある。ビアホール上と導体回路となるべき個所はめっきレジストを形成しない。

次に F i g . 1 ( e ) に示すように電気めっきにより回路パターン 6 を形成する。電気めっきには、通常プリント配線板で使用する硫酸銅電気めっきが使用できる。めっきの厚さは、回路導体として使用できればよく、 $1 \sim 100 \mu m$  の範囲である事が好ましく、 $5 \sim 50 \mu m$  の範囲である事がより好ましい。

次にアルカリ性剥離液や硫酸あるいは市販のレジスト剥離液を用いてレジストの剥離を行い、パターン 20 部以外の銅をエッチング除去する(F i g . 1 ( f ))。本発明に用いるエッチング液としては、特に限定されないが、従来の拡散律速タイプのエッチング液を用いた場合、配線の微細な部分はどうしても液の交換が悪くなるため回路形成性が悪化してしまう傾向がある。そこで、銅とエッチング液の反応が拡散律速ではなく、25 反応律速で進行するタイプのエッチング液を用いることが望ましい。銅とエッチング液の反応が反応律速であれば、拡散をそれ以上強めたとしてもエッチング

速度は変わらない。即ち液交換の良い場所と悪い場所でのエッチング速度差が生じない。このような反応律速エッチング液としては、例えば、過酸化水素とハロゲン元素を含まない酸とを主成分とするものが挙げられる。酸化剤として過酸化水素を用いるので、その濃度を管理することで厳密なエッチング速度制御が可能になる。尚、エッチング液にハロゲン元素が混入すると、溶解反応が拡散律速になりやすい。ハロゲンを含まない酸としては、硝酸、硫酸、有機酸等が使用できるが、硫酸であることが安価で好ましい。更に硫酸と過酸化水素が主成分である場合には、それぞれの濃度を  $5 \sim 300 \text{ g/L}$ 、 $5 \sim 200 \text{ g/L}$  とする事がエッチング速度、液の安定性の面から好ましい。

次に上記 Fig. 1 (f) を内層回路基板として、その両側に、片面金属張積層板または樹脂付き金属箔をラミネートとする (Fig. 1 (g))。ここで用いる片面金属張積層板または樹脂付き金属箔は、前述した本発明の金属張積層板または樹脂付き金属箔と同様のものであることが好ましい。また、ここでは、絶縁層 7 の厚みは  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$  であることがより好ましい。さらに、金属箔 8 の厚みは  $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$  が好適である。

次いで Fig. 1 (h) に示す様に金属箔 8 の上から絶縁層 7 に I V H 9 を形成した後、その内部の樹脂残さの除去を行う。I V H を形成する方法としては、レーザーを用いるのが好適である。ここで用いることが出来るレーザーとしては、 $\text{CO}_2$  や  $\text{CO}$ 、エキシマ等の気体レーザーや Y A G 等の固体レーザーがある。

C O<sub>2</sub> レーザーが容易に大出力を得られる事から  $\phi$  50  $\mu$  m 以上の I V H の加工に適している。 $\phi$  50  $\mu$  m 以下の微細な I V H を加工する場合は、より短波長で集光性のよい Y A G レーザーが適している。また、  
5 樹脂残さの除去に用いる酸化剤としては、例えば、過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸などの酸化剤が挙げられる。

次いで金属箔 8 上及び I V H 9 内部に触媒核を付与し、金属箔 8 上及び I V H 9 内部に薄付けの無電解  
10 めっき層 10 を形成する。触媒核の付与には、貴金属イオンやパラジウムコロイドを使用することができる。無電解めっきには、C U S T 2 0 0 0 (日立化成工業株式会社製、商品名) や C U S T 2 0 1 (日立化成工業株式会社製、商品名) 等の市販の無電解銅め  
15 きが使用できる。これらの無電解銅めっきは硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウムを主成分とする。めっきの厚さは次の電気めっきが行うことができる厚さであればよく、0.1 ~ 1  $\mu$  m 程度で十分である。

20 次に F i g . 1 ( j ) に示すように無電解めっき層 10 を形成した上にめっきレジスト 11 を形成する。めっきレジストの厚さは、その後めっきする導体の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。め  
25 っきレジストに使用できる樹脂には、P M E R P - L A 9 0 0 P M (東京応化株式会社製、商品名) のような液状レジストや、H W - 4 2 5 (日立化成工業株式会社、商品名)、R Y - 3 0 2 5 (日立化成工業株式会社、商品名) 等のドライフィルムがある。ビアホ

ール上と導体回路となるべき個所はめっきレジストを形成しない。

次に F i g . 1 ( k ) に示すように電気めっきにより導体回路パターン 1 2 を形成する。電気めっきには、  
5 通常プリント配線板で使用する硫酸銅電気めっきが使用できる。めっきの厚さは、回路導体として使用できればよく、1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の範囲である事が好ましく、5 ~ 5 0  $\mu$  m の範囲である事がより好ましい。

次にアルカリ性剥離液や硫酸あるいは市販のレジ  
10 スト剥離液を用いてレジストの剥離を行い、さらに導体回路パターン部以外の銅を、好ましくは反応律速である前述のエッチング液により除去することで回路形成を行う ( F i g . 1 ( l ) ) 。

さらに、F i g . 1 ( l ) の基板の導体回路上に金  
15 めっきを行うことも出来る。金めっきの方法としては、従来公知の方法でよく、特に限定されないが、例えば、S A - 1 0 0 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような活性化処理液で導体界面の活性化処理を行い、N I P S - 1 0 0 (日立化成工業株式会社製、商品名)  
20 のような無電解ニッケルめっきを1 ~ 1 0  $\mu$  m 程度行い、H G S - 1 0 0 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような置換金めっきを0 . 0 1 ~ 0 . 1  $\mu$  m 程度行った後にH G S - 2 0 0 0 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような無電解金めっきを0 . 1 ~  
25 1  $\mu$  m 程度行うなどの方法がある。

以上のように本発明の金属張積層板を用い、場合によっては樹脂付き金属箔を併用することで、信頼性および回路形成性に優れ、なおかつ導体損失の非常に少

ないプリント配線板およびその製造方法を提供することが可能となる。勿論、樹脂付き金属箔のみを用いて本発明のプリント配線板を製造することも可能である。また、絶縁樹脂組成物層と導体回路となる金属箔の密着性も実用上十分な値を満たすため、プリント配線板の製造工程においてライン剥がれによる不良も少ない。本発明のプリント配線板において、絶縁樹脂組成物層と1 mm幅の導体回路の引き剥がし強さは0.6 kN/m以上であることが好ましく、0.8 kN/m以上であることがより好ましい。さらに、150℃で240時間加熱した後の絶縁樹脂組成物層と1 mm幅の導体回路の引き剥がし強さは0.4 kN/m以上であることが好ましく、0.6 kN/m以上であることがより好ましい。

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(金属箔1の作製)

幅510 mm、厚み35 μmの電解銅箔(キャリア銅箔)の光沢面に下記の条件でクロムめっきを連続的に行って1.0 mg/dm<sup>2</sup>の厚さのクロムめっき層(剥離層)を形成した。クロムめっき形成後の表面粗さR<sub>z</sub> = 0.5 μmであった。なお、表面粗さはJIS-B-0601に基づき測定した。

クロムめっき条件

- ・液組成：三酸化クロム250 g/L、硫酸2.5 g/L
- ・浴温：25℃
- ・アノード：鉛

- ・電流密度  $20 \text{ A} / \text{dm}^2$

次に下記に示す光沢めっき条件で厚さ  $1.0 \mu\text{m}$  の電気銅めっきを行った。電気銅めっき終了後の金属箔表面粗さ  $R_z = 0.6 \mu\text{m}$  であった。

5 硫酸銅めっき条件

- ・液組成：硫酸銅 5 水和物  $100 \text{ g} / \text{L}$ 、硫酸  $150 \text{ g} / \text{L}$ 、塩化物イオン  $30 \text{ ppm}$
- ・浴温：  $25^\circ\text{C}$
- ・アノード：鉛

10 ・電流密度：  $10 \text{ A} / \text{dm}^2$

次に下記に示すように電気めっきにより亜鉛防錆処理を行った。

- ・液組成：亜鉛  $20 \text{ g} / \text{L}$ 、硫酸  $70 \text{ g} / \text{L}$
- ・浴温：  $40^\circ\text{C}$

15 ・アノード：鉛

- ・電流密度：  $15 \text{ A} / \text{dm}^2$
- ・電解時間：  $10 \text{ 秒}$

次に引き続き下記に示すクロメート処理を行った。

- ・液組成：クロム酸  $5.0 \text{ g} / \text{L}$

20 ・pH：  $11.5$

- ・浴温：  $55^\circ\text{C}$
- ・アノード：鉛
- ・浸漬時間：  $5 \text{ 秒}$

次に下記に示すシランカップリング処理を行った。

25 ・液組成：3-アミノプロピルトリメトキシシラン  $5.0 \text{ g} / \text{L}$

- ・液温：  $25^\circ\text{C}$
- ・浸漬時間：  $10 \text{ 秒}$

シランカップリング処理後、金属箔を120℃で乾燥してカップリング剤を金属箔表面に吸着させた。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

(金属箔2の作製)

- 5 金属箔1の亜鉛防錆処理の代わりに下記に示す電気ニッケルめっきで防錆処理を行った以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さ $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

電気ニッケルめっき

- 10 ・液組成：亜鉛20g/L，硫酸70g/L  
・浴温：40℃  
・アノード：鉛  
・電流密度：15A/dm<sup>2</sup>  
・電解時間：10秒

- 15 (金属箔3の作製)

金属箔1のシランカップリング剤にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

- 20 (金属箔4の作製)

金属箔2のシランカップリング剤にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔2と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。

- 25 (金属箔5の作製)

金属箔1のクロメート処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $R_z = 0.6 \mu\text{m}$ であった。



(金属箔 6 の作製)

金属箔 1 のカップリング剤処理を行わなかった他は金属箔 1 と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは  $R_z = 0.6 \mu\text{m}$  であった。

5 (金属箔 7 の作製)

金属箔 1 の亜鉛防錆処理を行わなかった他は金属箔 1 と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは  $R_z = 0.6 \mu\text{m}$  であった。

(金属箔 8 の作製)

- 10 光沢銅めっき後に下記に示すやけめっき条件で厚さ  $2.0 \mu\text{m}$  の電気銅めっきを行った他は金属箔 1 と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは  $R_z = 2.7 \mu\text{m}$  であった。

やけめっき条件

- 15 ・液組成：硫酸銅 5 水和物  $50 \text{ g/L}$ 、硫酸  $100 \text{ g/L}$ 、塩化物イオン  $30 \text{ ppm}$   
・浴温： $25^\circ\text{C}$   
・アノード：鉛  
・電流密度： $10 \text{ A/dm}^2$

20 (絶縁樹脂組成物 1 の作製)

- 25 常温で液状であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピコート 828 EL、油化シェル株式会社製商品名)  $30$  重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エピクロン N-673、大日本インキ株式会社製商品名)  $30$  重量%、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YDB-500、東都化成株式会社製商品名)  $30$  重量% をメチルエチルケトンに攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  で加熱溶解させ、そこに潜在性エポキシ硬化

剤である 2、4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1、3、5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物 4 重量%、更に微粉碎シリカ 2 重量%、三酸化アンチモン 4 重量%を添加し、エポキシ系絶縁樹脂組成物ワニスを作製した。

(絶縁樹脂組成物 2 の作製)

ポリフェニレンエーテル樹脂 (PKN 4752、日本ジーイープラスチック株式会社製商品名) 20 重量%、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン (Arocy B-10、旭チバ株式会社製商品名) 40 重量%、リン含有フェノール化合物 (HCA-HQ、三光化学株式会社製商品名) 8 重量%、ナフテン酸マンガン (Mn 含有量 = 6 重量%、日本化学産業株式会社製) 0.1 重量%、2,2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン (DER 331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名) 32 重量%をトルエンに 80℃で加熱溶解させ、ポリフェニレンエーテル-シアネート系絶縁樹脂組成物ワニスを作製した。

(絶縁樹脂組成物 3 の作製)

シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (KS-6600、日立化成工業株式会社製商品名) 80 重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (YDCN-703、東都化成株式会社商品名) 20 重量%をNMP (N-メチルピロリドン) に 80℃で溶解させ、シロキサン変性ポリアミドイミド系絶縁樹脂組成物ワニスを作製した。

(実施例 1)

絶縁樹脂組成物 1 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス

布（坪量  $210 \text{ g/m}^2$ ）に含浸させ  $120^\circ\text{C}$  で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔1を積層し、 $170^\circ\text{C}$ 、 $2.45 \text{ MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、キャリア銅箔を剥離し、  
5 Fig. 2 (a) に示すような絶縁層13と銅箔14よりなる銅張積層板を製造した。

Fig. 2 (b) に示すように、金属箔上から炭酸ガスインパクトレーザー穴あけ機 L-500（住友重機械工業株式会社製、商品名）により、直径  $80 \mu\text{m}$   
10 の貫通スルーホール15をあけ、過マンガン酸カリウム  $65 \text{ g/l}$  と水酸化ナトリウム  $40 \text{ g/l}$  の混合水溶液に、液温  $70^\circ\text{C}$  で20分間浸漬し、スミアの除去を行った。

その後、パラジウム溶液である HS-202B（日立化成工業株式会社製、商品名）に、 $25^\circ\text{C}$  で15分間浸漬し、触媒を付与した後、CUST-201（日立化成工業株式会社製、商品名）を使用し、液温  $25^\circ\text{C}$ 、  
15 30分の条件で無電解銅めっきを行い、Fig. 2 (c) に示すように厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  の無電解銅めっき層16を形成した。  
20

Fig. 2 (d) に示すように、ドライフィルムフォトレジストである RY-3025（日立化成工業株式会社製、商品名）を、無電解銅めっき層16の表面にラミネートし、電解銅めっきを行う箇所をマスクした  
25 フォトマスクを介して紫外線を露光し、現像してめっきレジスト17を形成した。

Fig. 2 (e) に示すように、硫酸銅浴を用いて、液温  $25^\circ\text{C}$ 、電流密度  $1.0 \text{ A/dm}^2$  の条件で、電

解銅めっきを  $20\ \mu\text{m}$  ほど行い、最小回路導体幅／回路導体間隔 ( $L/S$ ) =  $25/15\ \mu\text{m}$  となるようにパターン電気銅めっき 18 を形成した。

- 次に Fig. 2 (f) に示すように、レジスト剥離液である HTO (ニチゴー・モートン株式会社製、商品名) でドライフィルムの除去を行った後に  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $20\ \text{g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$   $10\ \text{g/L}$  の組成のエッチング液を用いてパターン部以外の銅をエッチング除去した。エッチング時は基板を片面  $1\ \text{dm}^2$  の小片に切断した後、1 L ビーカーに入れ、マグネティックスターラーを用いて  $40^\circ\text{C}$  で 5 分間エッチングを行った。

- 最後に表 1 に示す条件で導体回路にニッケルめっき層 19 と金めっき層 20 を形成した (Fig. 2 (g))。回路形成後の最小回路導体幅／回路導体間隔 ( $L/S$ ) =  $20/20\ \mu\text{m}$  であった (ボトム幅)。

表 1 金めっき条件

活性化処理	SA-100	RT 5分
無電解ニッケルめっき	NIPS-100	$85^\circ\text{C}$ 20分 (厚さ $3\ \mu\text{m}$ )
水洗	純水	RT 1分
置換金めっき	HGS-100	$85^\circ\text{C}$ 10分 (厚さ $0.02\ \mu\text{m}$ )
置換金めっき	HGS-2000	$65^\circ\text{C}$ 40分 (厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ )

(実施例 2)

- 絶縁樹脂組成物 1 のワニスを  $0.2\ \text{mm}$  厚のガラス布 (坪量  $210\ \text{g/m}^2$ ) に含浸させ  $120^\circ\text{C}$  で 5 分

間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔2を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1

5 と同様に基板を作製した。

(実施例3)

絶縁樹脂組成物2のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $160^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と

10 上下に金属箔2を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

(実施例4)

15 絶縁樹脂組成物2のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $160^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔4を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示

20 すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

(実施例5)

絶縁樹脂組成物3のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $160^{\circ}\text{C}$ で5分

25 間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔1を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1

と同様に基板を作製した。

(実施例 6)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
5 間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 2 を積層し、170℃、2.45 MPa  
の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
と同様に基板を作製した。

10 (実施例 7)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 3 を積層し、170℃、2.45 MPa  
15 の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
と同様に基板を作製した。

(実施例 8)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
20 布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 4 を積層し、170℃、2.45 MPa  
の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
25 と同様に基板を作製した。

(実施例 9)

絶縁樹脂組成物 1 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 120℃ で 5 分

- 間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔3を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1
- 5 と同様に基板を作製した。

(実施例10)

- 絶縁樹脂組成物1のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $120^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と
- 10 上下に金属箔4を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

(実施例11)

- 15 絶縁樹脂組成物2のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $160^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔1を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示
- 20 すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1と同様に基板を作製した。

(実施例12)

- 絶縁樹脂組成物2のワニスを $0.2\text{mm}$ 厚のガラス布(坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ )に含浸させ $160^{\circ}\text{C}$ で5分
- 25 間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に金属箔3を積層し、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $2.45\text{MPa}$ の条件で1時間プレス成形し、Fig. 2(a)に示すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例1

と同様に基板を作製した。

(実施例 13)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
5 間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 5 を積層し、170℃、2.45 MPa  
の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
と同様に基板を作製した。

10 (実施例 14)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 6 を積層し、170℃、2.45 MPa  
15 の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
と同様に基板を作製した。

(実施例 15)

絶縁樹脂組成物 3 のワニスを 0.2 mm 厚のガラス  
20 布 (坪量 210 g/m<sup>2</sup>) に含浸させ 160℃ で 5 分  
間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ 4 枚と  
上下に金属箔 7 を積層し、170℃、2.45 MPa  
の条件で 1 時間プレス成形し、Fig. 2 (a) に示  
すような銅張積層板を製造したこと以外は実施例 1  
25 と同様に基板を作製した。

(比較例 1)

金属箔 8 を用いた他は実施例 1 と同様に基板を作  
製した。



(実施例 16)

金属箔 1 の表面に、樹脂組成物 1 を乾燥後の厚みが  
50  $\mu\text{m}$  となるようにロールコーターにて塗布し、F  
i g . 3 ( a ) に示すようなキャリア付の樹脂付き金  
5 属箔を得た。

その一方で、F i g . 3 ( b ) に示すように、絶縁  
基材に、厚さ 18  $\mu\text{m}$  の金属箔を両面に貼り合わせた  
厚さ 0.2 mm のガラス布基材エポキシ銅張積層板で  
ある M C L - E - 679 (日立化成工業株式会社製、  
10 商品名)を用い、その不要な箇所の金属箔をエッチン  
グ除去し、スルーホール 26 を形成して、内層導体回  
路 24 を形成し、内層回路板 25 を作製した。

その内層回路板 25 の内層導体回路 24 の処理を、  
M E C e t c h B O N D C Z - 8100 (メッ  
15 ク株式会社製、商品名)を用い、液温 35  $^{\circ}\text{C}$ 、スプレ  
ー圧 0.15 MP の条件で、スプレー噴霧処理し、銅  
表面を粗面化して、粗さ 3  $\mu\text{m}$  程度の凹凸を作り、M  
E C e t c h B O N D C L - 8300 (メック  
株式会社製、商品名)を用いて、液温 25  $^{\circ}\text{C}$ 、浸漬時  
20 間 20 秒間の条件で浸漬して、銅表面に防錆処理を行  
った。

F i g . 3 ( c ) に示すように、F i g . 3 ( a )  
で作製したキャリア付の樹脂付き金属箔を、170  $^{\circ}\text{C}$   
30  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  の条件で 60 分加熱加圧ラミネ  
25 ートした後、キャリアである銅箔を引き剥がした。

F i g 3 . ( d ) に示すように、銅箔上から炭酸ガ  
スインパクトレーザー穴あけ機 L - 500 (住友重機  
械工業株式会社製、商品名)により、直径 80  $\mu\text{m}$  の

非貫通穴 27 をあけ、過マンガン酸カリウム 65 g / リットルと水酸化ナトリウム 40 g / リットルの混合水溶液に、液温 70 °C で 20 分間浸漬し、スミアの除去を行った。

- 5      その後、パラジウム溶液である HS-202B (日立化成工業株式会社製、商品名) に、25 °C で 15 分間浸漬し、触媒を付与した後、CUST-201 (日立化成工業株式会社製、商品名) を使用し、液温 25 °C、30 分の条件で無電解銅めっきを行い、Fig. 3 (e) に示すように厚さ 0.3 μm の無電解銅めっき層 28 を形成した。
- 10

- Fig. 3 (f) に示すように、ドライフィルムフォトレジストである RY-3025 (日立化成工業株式会社製、商品名) を、無電解めっき層 28 の表面にラミネートし、電解銅めっきを行う箇所をマスクしたフォトマスクを介して紫外線を露光し、現像してめっきレジスト 29 を形成した。
- 15

- Fig. 3 (g) に示すように、硫酸銅浴を用いて、液温 25 °C、電流密度 1.0 A / dm<sup>2</sup> の条件で、電解銅めっきを 20 μm ほど行い、最小回路導体幅 / 回路導体間隔 (L / S) = 25 / 15 μm となるようにパターン電気めっき 30 を形成した。
- 20

- 次に Fig. 3 (h) に示すように、レジスト剥離液である HTO (ニチゴー・モートン株式会社製、商品名) でドライフィルムの除去を行った後に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g / L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 g / L の組成のエッチング液を用いてパターン部以外の銅をエッチング除去した。エッチング時は基板を片面 1 dm<sup>2</sup> の小片に切
- 25

断した後、1 L ビーカーに入れ、マグネティックスターラーを用いて40℃で5分間エッチングを行った。

最後に上記表1に示す条件で導体回路に金めっき31を行った(Fig. 3(i))。最小回路導体幅／回路導体間隔( $L/S$ ) = 20 / 20  $\mu m$ であった。  
(実施例17)

金属箔2の表面に樹脂組成物1を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同様に基板を作製した。  
10 (実施例18)

金属箔2の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同様に基板を作製した。  
(実施例19)

15 金属箔4の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同様に基板を作製した。  
(実施例20)

20 金属箔1の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同様に基板を作製した。  
(実施例21)

25 金属箔2の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同様に基板を作製した。  
(実施例22)

金属箔3の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリア付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例16と同

様に基板を作製した。

(実施例 2 3)

金属箔 4 の表面に樹脂組成物 3 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
5 様に基板を作製した。

(実施例 2 4)

金属箔 3 の表面に樹脂組成物 1 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
様に基板を作製した。

10 (実施例 2 5)

金属箔 4 の表面に樹脂組成物 1 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
様に基板を作製した。

(実施例 2 6)

15 金属箔 1 の表面に樹脂組成物 2 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
様に基板を作製した。

(実施例 2 7)

20 金属箔 3 の表面に樹脂組成物 2 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
様に基板を作製した。

(実施例 2 8)

25 金属箔 5 の表面に樹脂組成物 3 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同  
様に基板を作製した。

(実施例 2 9)

金属箔 6 の表面に樹脂組成物 3 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 1 6 と同

様に基板を作製した。

(実施例 30)

金属箔 7 の表面に樹脂組成物 3 を塗布し、キャリア  
付の樹脂付き金属箔を作製した他は実施例 16 と同  
様に基板を作製した。

測定条件

(1) 導体表面粗さ

実施例および比較例で得られた基板の導体表面粗  
さを J I S - B - 0 6 0 1 に基づき測定した。

10 (2) 引き剥がし強さ (ピール強度)

実施例および比較例で得られた基板の導体回路の  
引き剥がし強さを、引きはがし幅 1 m m とした以外は、  
J I S - C - 6 4 8 1 に準拠した条件で測定した。測  
定は、基板作製後、1 5 0 ℃加熱試験後、P C T 試験  
後の各 3 回行った。引き剥がし幅を細くすると、吸湿  
劣化が起こりやすく、引き剥がし強さは 1 0 m m 幅で  
測定するよりも弱くなる傾向がある。

・ 1 5 0 ℃加熱試験用サンプル

実施例および比較例で得られた基板を 1 5 0 ℃で  
2 4 0 時間気相放置した。

・ プレッシャークッカー試験 (P C T 試験)

実施例および比較例で得られた基板を 1 2 1 ℃、2  
気圧、湿度 1 0 0 % の条件で 7 2 時間放置した。

(3) 比誘電率、誘電正接

25 絶縁樹脂組成物 1 ~ 3 の硬化物を作製し、誘電特性  
を評価した。サンプルは実施例 1 6 、 1 8 、 2 0 で得  
た樹脂付き金属箔の樹脂側を重ね合わせてプレス硬  
化し、この後、金属箔をエッチングしたものを用いた。

プレス条件は、昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、硬化温度  $180^{\circ}\text{C}$ 、硬化時間  $90\text{min}$ 、圧力  $2.0\text{MPa}$  とした。  
得られた樹脂硬化物の  $1\text{GHz}$  における比誘電率及び誘電正接をヒューレットパッカード株式会社製インピーダンスマテリアルアナライザ HP 4291B で測定した。

(4) 導体トップ幅、スペース幅

実施例および比較例で得られた基板の回路形成後の回路導体幅/回路導体間隔 ( $L/S$ ) を光学顕微鏡にて上部から撮影し、画像処理を行ったデータを元に任意に 20 点測定し、平均を算術した。

(結果)

実施例 1 ~ 15 および比較例 1 で得られた基板の導体表面粗さ、比誘電率、誘電正接、ピール強度、導体トップ幅およびスペース幅の結果を表 2 に示す。また、同様に実施例 16 ~ 30 で得られた基板の導体表面粗さ、比誘電率、誘電正接、ピール強度、導体トップ幅およびスペース幅の結果を表 3 に示す。



表3

サンプル	防錆処理	クロメート処理	カップリング剤	樹脂	1GHz 誘電率 (プリプレグ)	1GHz 誘電正接 (プリプレグ)	ピール強度 (kN/m)			銅箔表面粗さ Rz (μm)	導体表面粗さ Rz (μm)	導体トップ幅 (μm)	スペース幅 (μm)
							初期	加熱後	PCT後				
実施例 16	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物 1	3.7	0.028	1.22	1.32	1.28	0.5	0.7	20	20
実施例 17	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物 1	3.7	0.028	1.25	1.33	1.25	0.6	0.7	20	20
実施例 18	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物 2	2.7	0.007	1.61	1.61	1.48	0.6	0.7	20	20
実施例 19	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物 2	2.7	0.007	1.58	1.52	1.38	0.6	0.7	20	20
実施例 20	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	1.23	1.22	1.21	0.5	0.7	20	20
実施例 21	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	1.12	1.10	1.08	0.6	0.7	20	20
実施例 22	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	1.22	1.22	1.13	0.5	0.7	20	20
実施例 23	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	1.16	1.10	1.09	0.6	0.7	20	20
実施例 24	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物 1	3.7	0.028	0.80	0.23	0.25	0.5	0.7	20	20
実施例 25	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物 1	3.7	0.028	0.81	0.28	0.30	0.6	0.7	20	20
実施例 26	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物 2	2.7	0.007	1.42	1.02	0(剥離)	0.5	0.7	20	20
実施例 27	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物 2	2.7	0.007	1.32	0.98	0(剥離)	0.5	0.7	20	20
実施例 28	亜鉛	なし	アミン系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	0.71	0.30	0.32	0.5	0.7	20	20
実施例 29	亜鉛	あり	なし	樹脂組成物 3	3.1	0.011	0.60	0.22	0.21	0.5	0.7	20	20
実施例 30	なし	あり	アミン系	樹脂組成物 3	3.1	0.011	0.30	0.22	0.22	0.6	0.7	20	20



表 2 および 3 より、実施例 1 ～ 30 で得られた基板は、導体トップ幅とスペース幅が略同一であり、良好な回路を形成していることがわかる。Fig. 4、5 および 6 は、それぞれ実施例の樹脂組成物 1、2 および 3 を用い、実施例 1 と同様にして作製された基板の回路の SEM 写真であるが、 $L/S = 20/20 \mu m$ 、 $25/25 \mu m$ 、 $30/30 \mu m$  のいずれにおいても回路形成が良好であること分かる。また、特に、実施例 1 ～ 14、16 ～ 29 で作製した基板は初期ピール強度と平坦性が共に優れており、さらに、実施例 1 ～ 8、11、12、16 ～ 23、26、27 は、加熱後のピール強度にも優れ、実施例 1 ～ 8、16 ～ 23 は、吸湿後のピール強度にも優れる。また、実施例 3、4、11、12、18、19、26 および 27 は誘電率や誘電正接が低く、電気信号の低損失が要求される用途に好適であり、特に、実施例 3、4、18 および 19 は、誘電率、誘電正接及びピール強度に極めて優れる。

一方、比較例 1 は金属箔に粗化層があるために過剰なエッチングが必要となり導体トップ幅が細くなってしまう、また、導体表面が粗く、電気特性上好ましくない。

以上より、本発明によれば、絶縁樹脂組成物層と金属箔との界面の密着性と平坦性を両立し、かつ、経済性や取扱い性等のプリント配線板製造時に係る実用的な要素をも満たす金属張積層板、または樹脂付き金属箔を提供することが可能であり、さらに、該金属張積層板または樹脂付き金属箔を用いて、信頼性および回路形成性に優れ、導体損失の非常に少ないプリント

配線板およびその製造方法を提供することが可能となる。

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲  
5 囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

## 請 求 の 範 囲

1. 絶縁樹脂組成物層と、前記絶縁樹脂組成物層の片面もしくは両面に固着してなる金属箔とを有する樹脂付き金属箔において、前記金属箔の少なくとも絶縁樹脂組成物層側が表面処理されており、かつ前記金属箔の両面が実質的に粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き金属箔。
- 5
- 10 2. 前記金属箔の表面粗さ ( $R_z$ ) が両面とも  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂付き金属箔。
3. 前記金属箔の厚みが  $3 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂付き金属箔。
- 15
4. 前記絶縁樹脂組成物層と前記金属箔の界面粗さ ( $R_z$ ) が  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。
- 20
5. 前記表面処理が防錆処理、クロメート処理、シランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。
- 25
6. 前記防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする請求項 5

に記載の樹脂付き金属箔。

7. 前記絶縁樹脂組成物がシアネート樹脂を含み、かつ前記防錆処理がニッケルを主成分とする金属により行われていることを特徴とする請求項5または6  
5 に記載の樹脂付き金属箔。

8. 前記防錆処理上に前記クロメート処理が施されていることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。  
10

9. 前記シランカップリング処理が前記金属箔の最外層に施されていることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。  
15

10. 前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤が加熱により前記絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

20

11. 前記絶縁樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、かつ前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がアミノ官能性シランを含むものであることを特徴とする請求項5～10のいずれかに記載  
25 の樹脂付き金属箔。

12. 前記絶縁樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の樹

脂付き金属箔。

13. 前記絶縁樹脂組成物が常温で液状のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

10

14. 前記絶縁樹脂組成物が潜在性硬化剤を含むことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

15. 硬化後の前記絶縁樹脂組成物の1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

15

16. 絶縁樹脂組成物層と、前記絶縁樹脂組成物層の片面もしくは両面に固着してなる金属箔とを有する金属張積層板において、前記金属箔の少なくとも絶縁樹脂組成物層側が表面処理されており、かつ前記金属箔の両面が実質的に粗し処理されていないことを特徴とする金属張積層板。

20

17. 前記金属箔の表面粗さ(Rz)が両面とも2.0μm以下であることを特徴とする請求項16に記載の金属張積層板。

25

18. 前記金属箔の厚みが3μm以下であることを特徴とする請求項16または17に記載の金属張積層

板。

19. 前記絶縁樹脂組成物層と前記金属箔の界面粗さ  
( $R_z$ )が $2.0\mu m$ 以下であることを特徴とする請  
5 求項16～18のいずれかに記載の金属張積層板。

20. 前記表面処理が防錆処理、クロメート処理、シ  
ランカップリング処理のいずれか、もしくはこれらの  
組み合わせであることを特徴とする請求項16～1  
10 9のいずれかに記載の金属張積層板。

21. 前記防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、  
モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの  
合金を用いて行われていることを特徴とする請求項  
15 20に記載の金属張積層板。

22. 前記絶縁樹脂組成物がシアネート樹脂を含み、  
かつ前記防錆処理がニッケルを主成分とする金属に  
より行われていることを特徴とする請求項20また  
20 は21に記載の金属張積層板。

23. 前記防錆処理上に前記クロメート処理が施され  
ていることを特徴とする請求項20～22のいずれ  
かに記載の金属張積層板。

25

24. 前記シランカップリング処理が前記金属箔の最  
外層に施されていることを特徴とする請求項20～  
23のいずれかに記載の金属張積層板。

25 25. 前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤が加熱により前記絶縁樹脂組成物と化学反応するものであることを特徴とする請求項20  
5 ~ 24のいずれかに記載の金属張積層板。

26. 前記絶縁樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、かつ前記シランカップリング処理に用いるシランカップリング剤がアミノ官能性シランを含むものである  
10 ことを特徴とする請求項20~25のいずれかに記載の金属張積層板。

27. 前記絶縁樹脂組成物が熱硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項16~26のいずれかに記載の  
15 金属張積層板。

28. 前記絶縁樹脂組成物が常温で液状のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項16~27のいずれかに記載の金属張積層板。  
20

29. 前記絶縁樹脂組成物が潜在性硬化剤を含むことを特徴とする請求項16~28のいずれかに記載の金属張積層板。

25 30. 硬化後の前記絶縁樹脂組成物の1GHzにおける比誘電率が3.0以下または誘電正接が0.01以下であることを特徴とする請求項16~29のいずれかに記載の金属張積層板。

3 1 . 請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の樹脂付き金属箔および／または請求項 1 6 ～ 3 0 のいずれかに記載の金属張積層板を用いて製造されることを特徴とするプリント配線板。

3 2 . 導体回路の表面粗さ (  $R_z$  ) が  $2.0 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 3 1 に記載のプリント配線板。

10

3 3 . 前記絶縁樹脂組成物層と  $1 mm$  幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.6 kN/m$  以上であることを特徴とする請求項 3 1 または 3 2 に記載のプリント配線板。

15

3 4 .  $150^\circ C$  で 240 時間加熱した後の前記絶縁樹脂組成物層と  $1 mm$  幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.4 kN/m$  以上であることを特徴とする請求項 3 1 ～ 3 3 のいずれかに記載のプリント配線板。

20

3 5 . 請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の樹脂付き金属箔および／または請求項 1 6 ～ 3 0 のいずれかに記載の金属張積層板の金属箔を給電層としたパターン電気めっきにより導体回路を作製する工程を有するプリント配線板の製造方法。

25

3 6 . 前記金属箔上に無電解めっき層を形成することを特徴とする請求項 3 5 に記載のプリント配線板の



製造方法。

37. 導体回路形成後、給電層である前記金属箔をエ  
ッチング除去する際、化学反応律速となるエッチング  
5 液を用いることを特徴とする請求項35または36  
に記載のプリント配線板の製造方法。

38. 前記エッチング液がハロゲン元素を含まない酸  
と過酸化水素とを主成分として含むことを特徴とす  
10 る請求項37に記載のプリント配線板の製造方法。

39. 前記ハロゲン元素を含まない酸が硫酸であるこ  
とを特徴とする請求項38に記載のプリント配線板  
の製造方法。

15

40. 前記硫酸の濃度が5～300 g / L、前記過酸  
化水素の濃度が5～200 g / Lであることを特徴  
とする請求項39に記載のプリント配線板の製造方  
法。

20

1/5

FIG. 1

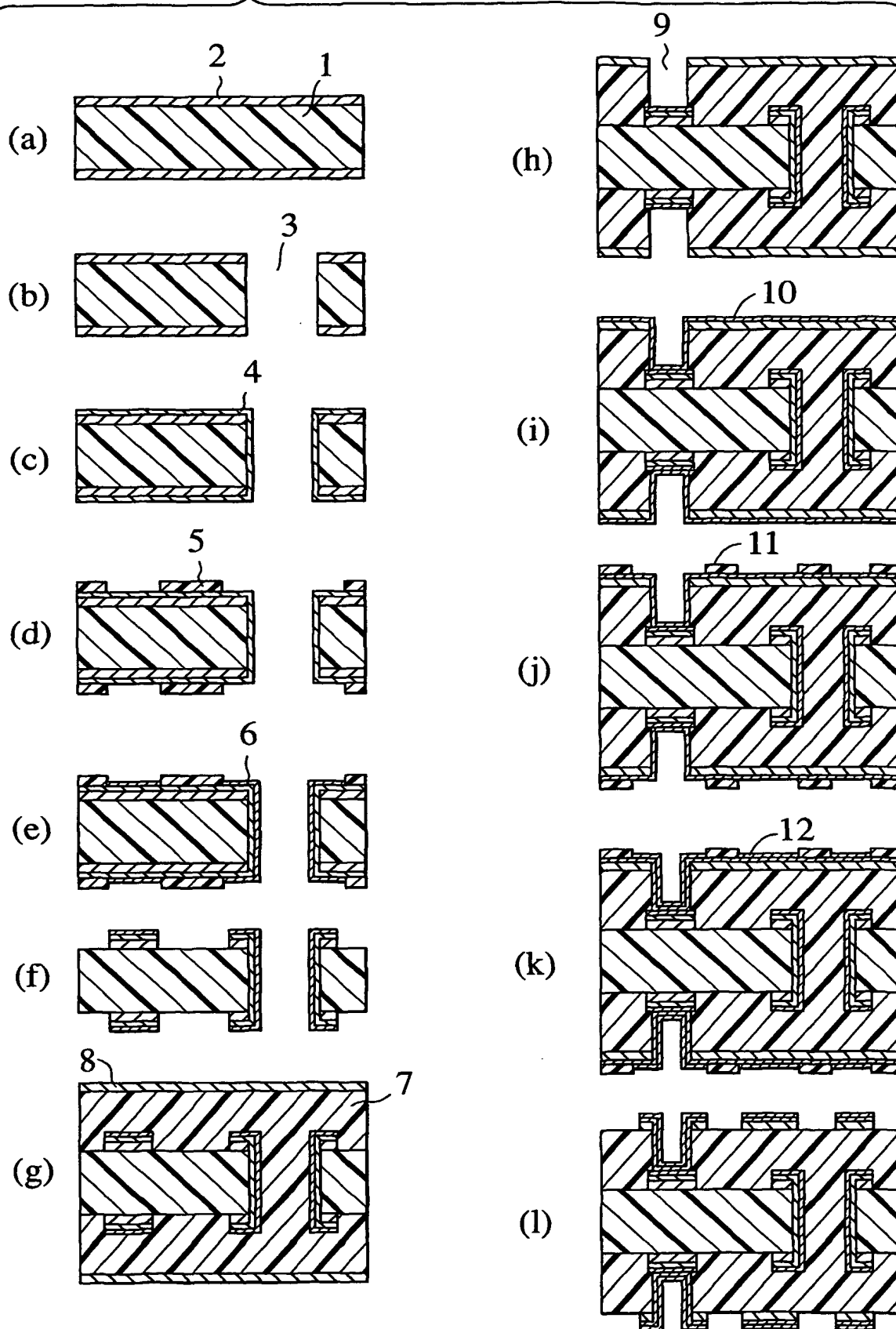
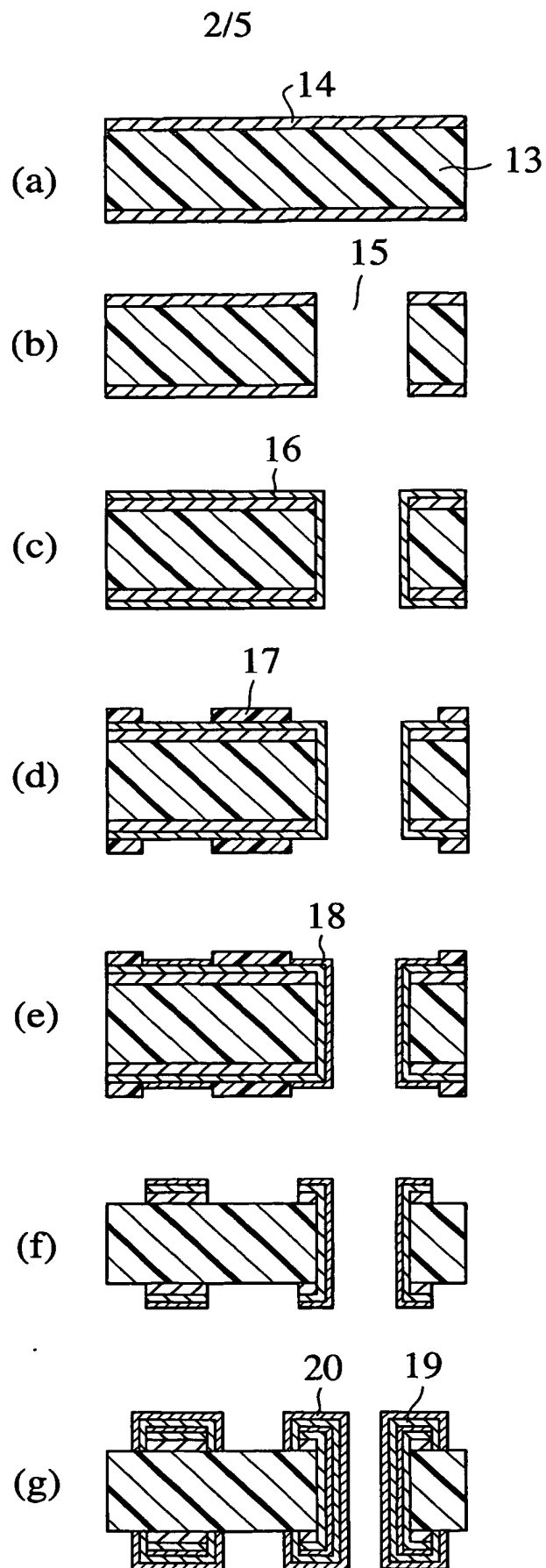
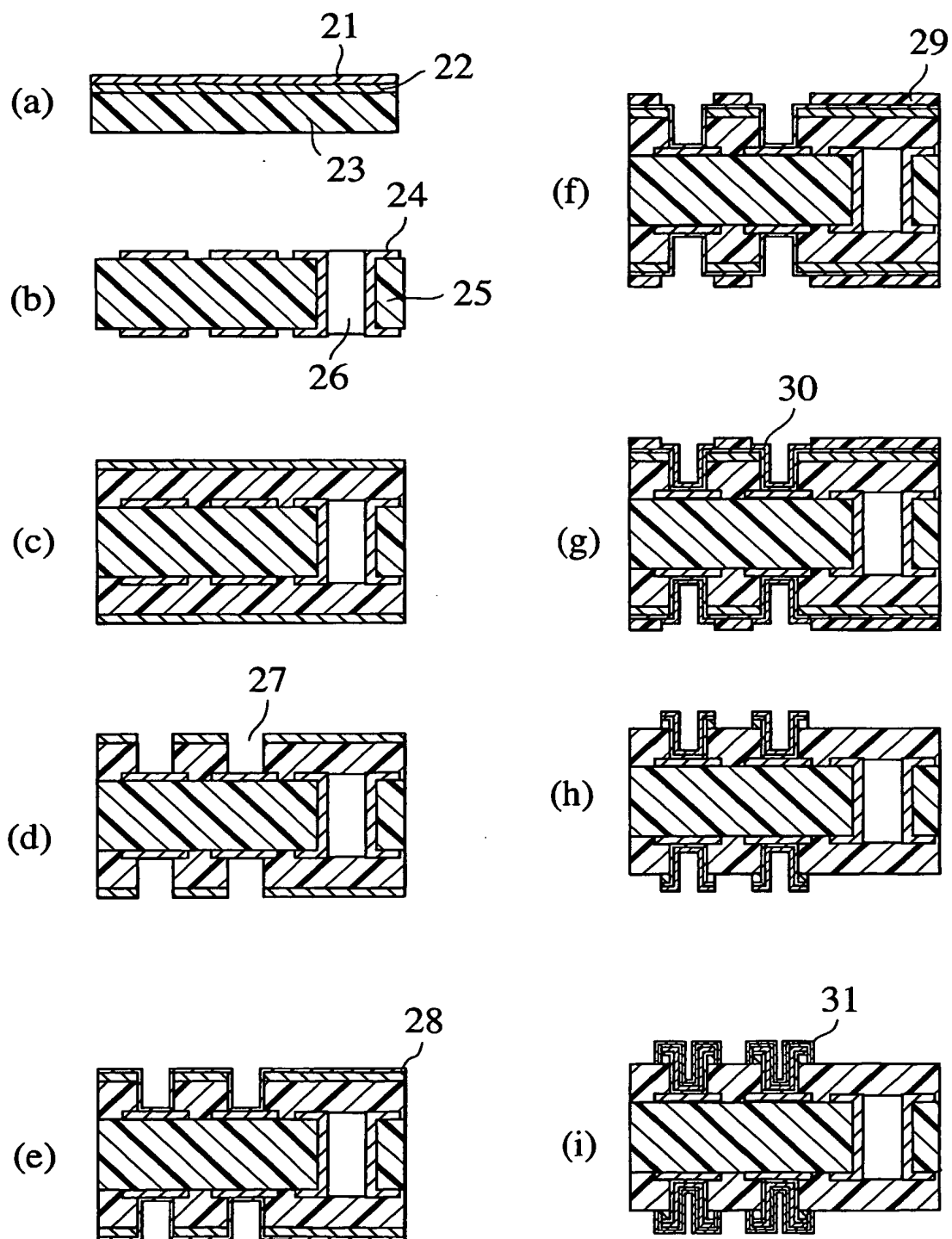


FIG. 2



3/5

FIG. 3



4/5

FIG. 4

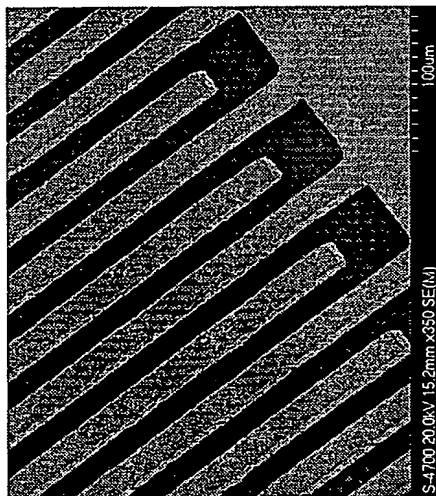
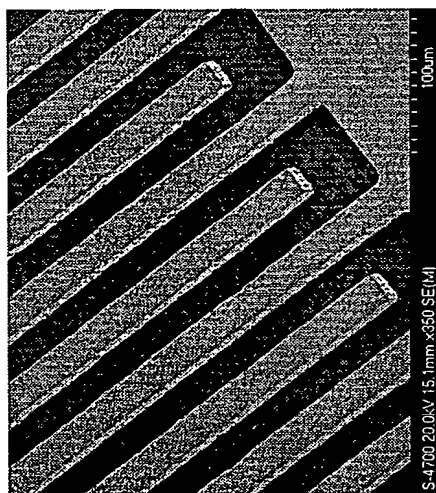
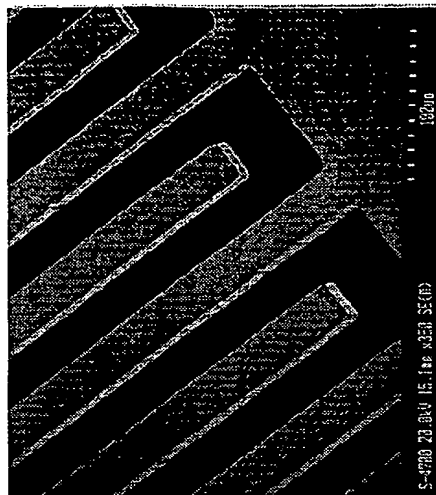
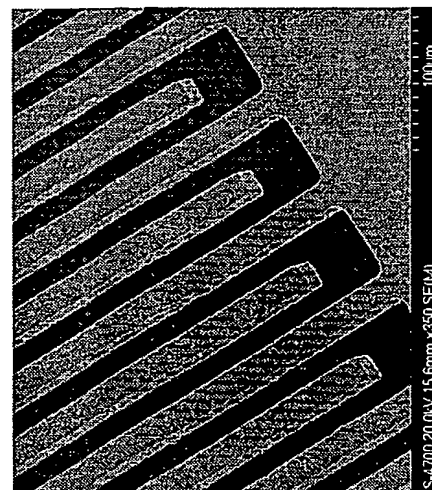
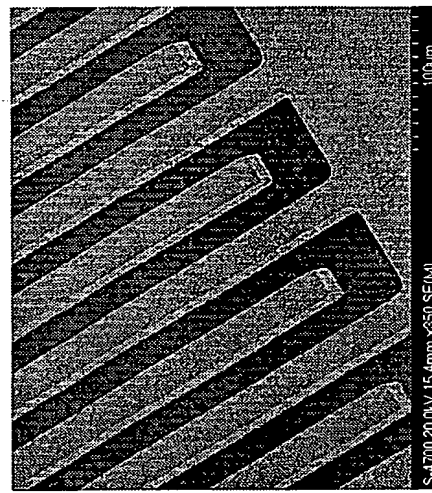
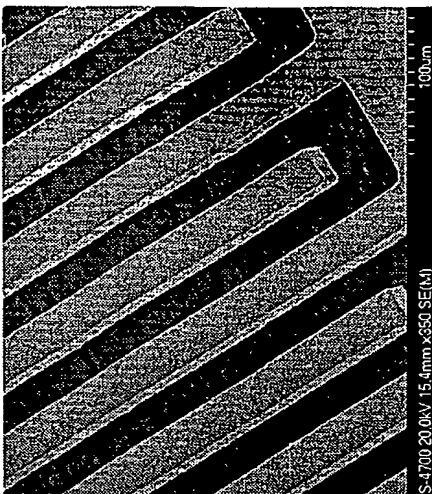
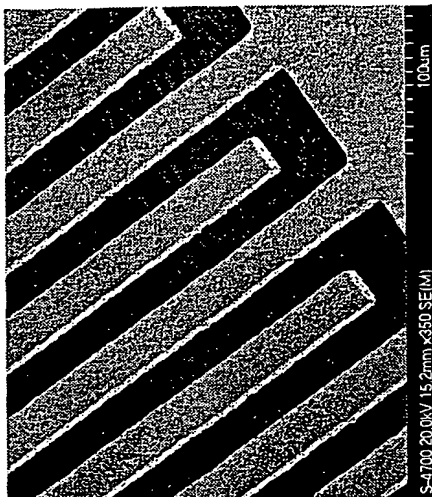
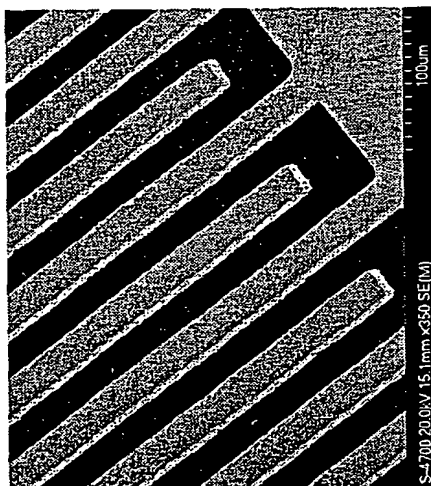
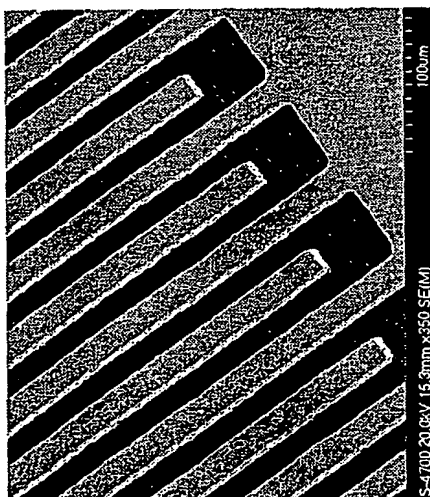
L/S=20/20  $\mu\text{m}$ L/S=25/25  $\mu\text{m}$ L/S=30/30  $\mu\text{m}$ 

FIG. 5

L/S=20/20  $\mu\text{m}$ L/S=25/25  $\mu\text{m}$ L/S=30/30  $\mu\text{m}$

5/5

FIG. 6

 $L/S=30/30\ \mu\text{m}$  $L/S=25/25\ \mu\text{m}$  $L/S=20/20\ \mu\text{m}$

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/02572

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B15/08, H05K3/00, H05K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B15/00-15/20, H05K3/00-3/26, H05K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 637902 A1 (GOULD ELECTRONICS INC.), 08 February, 1995 (08.02.95), Claims; examples & JP 07-170064 A	1-6, 9-36 7, 8, 37-40
X Y	EP 1006763 A2 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 07 June, 2000 (07.06.00), Claims; Par. No. [0027]; examples & JP 2000-165037 A & US 2002/098374 A1	1-6, 8-36 7, 37-40
X Y	JP 11-107494 A (Nippon Den kai Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims 3, 6, 11, 14 (Family: none)	1-6, 12-21, 27-36 7, 8, 37-40

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
06 June, 2003 (06.06.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/02572

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-309918 A (Nippon Denkai Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims 1, 4, 5, 16, 19, 20; examples (Family: none)	1-6, 8-36 7, 37-40
X Y	JP 1-51934 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 28 February, 1989 (28.02.89), Claim 1; page 2, upper right column, lines 7 to 12; lower left column, lines 12 to 20 (Family: none)	1-6, 8-36 7, 37-40
Y	WO 02/7485 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 January, 2002 (24.01.02), Page 4, lines 2 to 5 & JP 2002-33558 A & EP 1229772 A1	7
Y	JP 2000-286531 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), Claim 2 (Family: none)	37-40
A	JP 10-341066 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claim 3 (Family: none)	1-40
A	JP 5-229060 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 07 September, 1993 (07.09.93), Claims; examples (Family: none)	1-40



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B15/08 H05K3/00 H05K3/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B15/00-15/20 H05K3/00-3/26 H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 637902 A1 (GOULD ELECTRONICS INC.) 1995. 02.08 請求の範囲 実施例 & JP07-170064 A	1-6, 9-36
Y		7, 8, 37-40
X	EP 1006763 A2 (三井金属鉱業株式会社) 2000. 06.07 請求の範囲 [0027] 実施例 & JP 200 0-165037 A & US 2002/098374 A1	1-6, 8-36
Y		7, 37-40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

4S

9446

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-107494 A (日本電解株式会社) 1999. 01. 19 【請求項3】 【請求項6】 【請求項11】 【請求項14】 (ファミリーなし)	1-6, 12-21, 27-36
Y		7, 8, 37-40
X	J P 8-309918 A (日本電解株式会社) 1996. 11. 26 【請求項1】 【請求項4】 【請求項5】 【請求項16】 【請求項19】 【請求項20】 【実施例】 (ファミリーなし)	1-6, 8-36
Y		7, 37-40
X	J P 1-51934 A (松下電工株式会社) 1989. 02. 28 請求項1, 第2頁右上欄第7~12行, 左下欄第12~20行 (ファミリーなし)	1-6, 8-36
Y		7, 37-40
Y	WO 02/7485 A1 (松下電器産業株式会社) 2002. 01. 24 第4頁2~5行 & J P 2002-33558 A & EP 1229772 A1	7
Y	J P 2000-286531 A (松下電工株式会社) 2000. 10. 13 【請求項2】 (ファミリーなし)	37-40
A	J P 10-341066 A (古川電気工業株式会社) 1998. 12. 22 【請求項3】 (ファミリーなし)	1-40
A	J P 5-229060 A (松下電工株式会社) 1993. 09. 07 【特許請求の範囲】 【実施例】 (ファミリーなし)	1-40